

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/091350 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 201/02,
133/06, 5/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04477

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. April 2002 (24.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMGART, Hubert
[DE/DE]; Am Dornbusch 44 a, 48163 Münster (DE).
COOK, Vince [GB/DE]; Tulpenweg 21, 48165 Münster
(DE). HASSE, Sandra [DE/DE]; Herrenstein 79 b, 48317
Drensteinfurt (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878
Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMALLY CURABLE, THIXOTROPIC MIXTURES CONTAINING CARBAMATE AND/OR ALLOPHANATE GROUPS

(54) Bezeichnung: CARBAMAT- UND/ODER ALLOPHANATGRUPPEN ENTHALTENDE, THERMISCH HÄRTBARE, THI-
XOTROPE GEMISCHTE

(57) Abstract: Thermally curable, thixotropic mixtures containing carbamate and/or allophanate groups, comprising (A) at least one oligomer and/or polymer selected from the group consisting of allophanate groups, carbamate groups and oligomers and polymers containing carbamate and allophanate groups, and (B) at least one thixotropic agent selected from the group consisting of urea or urea derivatives which are produced by reacting at least one amine and/or water with at least one polyisocyanate, under the proviso that the mixtures, in relation to the mixture solid, additionally contain at least one silicic acid as a thixotropic agent (C) and the thixotropic agent (B) in a quantity of between 0.1 and 5 wt.-%, if the oligomers and polymers (A) do not contain any allophanate groups. The invention also relates to a method for producing said mixtures and the use thereof as coating substances, adhesive and sealing materials.

(57) Zusammenfassung: Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische, die (A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen sowie Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren, und (B) mindestens ein Thixotropierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff oder Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat, mit der Maßgabe, daß die Gemische, bezogen auf den Festkörper des Gemischs, zusätzlich noch mindestens eine Kieselsäure als Thixotropierungsmittel (C) und das Thixotropierungsmittel (B) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten, wenn die Oligomeren und Polymeren (A) keine Allophanatgruppen aufweisen; Verfahren zur Herstellung der Gemische und ihre Verwendung als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

WO 03/091350 A1

10/511057

DT04 Rec'd PCT/PTO 12 OCT 2004

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische

Die Erfindung betrifft neue, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende,
5 thermisch härtbare, thixotrope Gemische. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der neuen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen
10 Gemische als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Vor allem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Beschichtungsstoffe als Klarlack, insbesondere zur Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden
15 Mehrschichtlackierungen.

Thixotropierungsmittel und sie enthaltende Beschichtungsstoffe sind seit langem bekannt.

20 In den Literaturstellen EP 0 192 304 A 1, DE 23 59 923 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968 und DE 27 51 761 C 2 werden Beschichtungsstoffe beschrieben, die als Thixotropierungsmittel Harnstoff und/oder Harnstoffderivate enthalten.

In den Literaturstellen WO 97/12945 und "farbe+ lack", 11/1992, Seiten 829 ff.,
25 werden Beschichtungsstoffe beschrieben, welche als Thixotropierungsmittel modifizierte, hydrophile oder hydrophobe Kieselsäuren enthalten. In „farbe + lack“ werden auch Harnstoffderivate als Alternative beiläufig erwähnt. Aus der Literaturstelle US 4,169,930 A sind Umsetzungsprodukte aus Kieselsäure und Aminen zur Verwendung in Beschichtungsstoffen bekannt.

Mit dem Einsatz von Thixotropierungsmitteln in Beschichtungsstoffen soll unter anderem die Applikation von vergleichsweise dicken Lackschichten ermöglicht werden, ohne daß es zu störender "Läuferbildung" kommt. Insbesondere im Fall von nichtwäßrigen Lacken, die ein Thixotropierungsmittel auf Basis von Harnstoffderivaten enthalten, werden, jedenfalls bei hohen Feststoffgehalten, Lackoberflächen erhalten, die hinsichtlich ihres optischen Erscheinungsbildes (insbesondere Verlauf und Glanz) unbefriedigend sind und zudem aber auch zu nicht ausreichend schwitzwasserresistenten (Weißanlaufen durch Wassereinlagerung) Lackierungen führen. Thixotropierungsmittel auf Basis von Kieselsäuren liefern Beschichtungsstoffe, welche ebenfalls hinsichtlich dem Verlauf nicht befriedigen.

Wesentliches Merkmal von Thixotropierungsmitteln ist, daß die Viskosität eines damit hergestellten Lackes von der Vorgeschichte des Fließens abhängt und/oder daß die Thixotropierungsmittel strukturviskos sind, i.e., daß die Viskosität des Lackes mit steigender Scherbeanspruchung abnimmt. Ausgehend von einer Grundviskosität nimmt während einer Scherbeanspruchung die Viskosität ab und geht nach Beendigung der Scherbeanspruchung erst allmählich auf den Ausgangswert zurück. Ein thixotropes Gel beispielsweise verflüssigt sich durch Eintrag mechanischer Energie (Rühren oder dergleichen) und verfestigt sich nach Abschluß des Energieeintrags erst allmählich wieder. Strukturviskose bzw. thixotrope Eigenschaften sind für die Lackverarbeitung vorteilhaft. Insbesondere kann die Neigung zur Läuferbildung bei Auftrag eines Lackes mit hoher Naßschichtdicke kontrolliert und reduziert werden. Andererseits dürfen Thixotropierungsmittel die optischen und chemischen Eigenschaften eines damit hergestellten fertigen Überzuges nicht negativ beeinflussen. Thixotropierungsmittel sind in aller Regel partikulär und in einem Beschichtungsstoff, sei es wäßrig oder nichtwäßrig, dispergiert. Im Falle der Harnstoffderivate sind dies nadelförmige, zum Teil helixartig verdrehte Kristalle, wobei vorzugsweise eine Teilchengrößenverteilung zwischen 0,1 µm und 6 µm (95-99% der Teilchen, bezogen auf das Volumen) eingerichtet ist und 80% der

Kristalle (bezogen auf die Anzahl) kleiner als $2\mu\text{m}$ sind. Im Falle der Kieselsäuren beträgt die Mahlfeinheit im fertigen Beschichtungsstoff typischerweise weniger als $10\mu\text{m}$ nach DIN ISO 1524. Die Primärteilchengröße von pyrogenen Kieselsäuren liegt meist im Bereich von 5 bis 20 nm.

5

Die bisher bekannten Thixotropierungsmittel sind in der Zwischenzeit in vielfältiger Weise weiter entwickelt worden.

So sind aus der deutsche Patentanmeldung DE 199 24 170 A 1
10 Thixotropierungsmittel bekannt, die durch die Umsetzung von Monoaminen mit speziellen Polyisocyanaten in der Gegenwart von beispielsweise hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten herstellbar sind. Die Klarlacke, worin sie enthalten sind, liefern nach dem Naß-in-naß-Verfahren farb- und/oder
effektgebende Mehrschichtlackierungen, die wegen der sehr guten
15 Zwischenschichthaftung keine Delamination der Lackierungen zeigen, hervorragende optische Eigenschaften aufweisen und kein Weißanlaufen nach der Belastung mit Schwitzwasser zeigen. Die Thixotropierungsmittel und die betreffenden thixotropen Beschichtungsstoffe enthalten keine Carbamat- und/oder Allophanatgruppen.

20

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 172 A 1 sind
Thixotropierungsmittel bekannt, die eine Mischung aus Kieselsäure und Harnstoff
und/oder Harnstoffderivaten umfassen. Die Harnstoffderivate werden durch die
Umsetzung von Monoaminen mit Polyisocyanaten in der Gegenwart von
25 Bindemitteln, wie hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, hergestellt. Die betreffenden Beschichtungsstoffe weisen eine reduzierte Neigung zur Läuferbildung auf und sind lagerstabil. Die hieraus hergestellten Klarlackierungen bzw. farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sind schwitzwasserstabil und weisen hervorragende optische Eigenschaften auf. Weder
30 die Thixotropierungsmittel noch die Beschichtungsstoffe enthalten Carbamat- und/oder Allophanatgruppen.

Aus der deutsche Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1 sind Thixotropierungsmittel bekannt, die eine Mischung aus mindestens einem Netzmittel (wetting agent; vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Seite 409, »Netzmittel«) und Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten sowie gegebenenfalls Kieselsäuren umfassen. Die Harnstoffderivate werden auch hier durch die Umsetzung von Monoaminen mit Polyisocyanaten in der Gegenwart von Bindemitteln, wie hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, hergestellt. Die betreffenden Beschichtungsstoffe weisen ebenfalls eine reduzierte Neigung zur Läuferbildung auf und sind lagerstabil. Die hieraus hergestellten Klarlackierungen bzw. farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sind gleichfalls schwitzwasserstabil und weisen einen sehr guten Verlauf, eine sehr gute Oberflächenglätte und hervorragende optische Eigenschaften auf. Wegen der sehr guten Zwischenschichthaftung kommt es auch nicht zu einer Delamination der Lackierungen. Weder die Thixotropierungsmittel noch die Beschichtungsstoffe enthalten Carbamat- und/oder Allophanatgruppen.

Beschichtungsstoffe, die Allophanatgruppen enthaltende Bestandteile umfassen, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1 bekannt. Diese Beschichtungsstoffe sind breit anwendbar und hervorragend für das Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen geeignet. Die aus den Beschichtungsstoffen hergestellten Lackierungen haben eine hohe Verträglichkeit mit anderen Lackierungen und sind kratzfest und witterungsstabil. Die Ausrüstung dieser bekannten Beschichtungsstoffe mit Thixotropierungsmitteln wird in der deutschen Patentanmeldung nicht beschrieben.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/31194 sind Thixotropierungsmittel bekannt, die Harnstoffderivate und Polymere mit seitenständigen oder endständigen Carbamatgruppen enthalten. Die

Harnstoffderivate können durch Umsetzung von Monoaminen mit Polyisocyanaten in der Gegenwart dieser Polymeren hergestellt werden. Die mit den Thixotropierungsmitteln ausgerüsteten Beschichtungsstoffen können auch oberflächenaktive oder grenzflächenaktive Substanzen (surfactants; vgl. Römpp
5 Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Seite 271, »Grenzflächenaktive Stoffe«) enthalten. Nach Example 1, Seite 23, Zeile 22, internationalen Patentanmeldung wird ein Silicon-Glykol-Copolymer (Worlee ® 315) verwendet. Die Thixotropierungsmittel verbessern das thixotrope Verhalten der hiermit ausgerüsteten Beschichtungsstoffe und unterdrücken
10 wirksam die Läuferneigung. Die hieraus hergestellten Lackierungen weisen einen hohen Glanz und eine hohe Härte auf. Die aus der internationalen Patentanmeldung bekannten Thixotropierungsmittel umfassen keine Kieselsäuren.

Aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 199 46 048 A 1
15 sind Beschichtungsstoffe bekannt, die als Bindemittel mindestens ein seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppen enthaltendes Harz, herstellbar indem man ein mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltendes Harz mit Phosgen zu einem mindestens eine Chlorformiatgruppe enthaltenden Harz umsetzt, wonach man dieses Harz mit Ammoniak, primären Aminen und/oder
20 sekundären Aminen umsetzt, enthalten. Außer den üblichen und bekannten Vernetzungsmitteln für die thermische Härtung können die Beschichtungsstoffe noch zahlreiche unterschiedliche Additive oder Zusatzstoffe enthalten. So werden neben zahlreichen anderen Zusatzstoffen transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid (ergänzend wird noch auf
25 Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen); Sag control agents (Thixotropierungsmittel), wie Harnstoffe und/oder modifizierte Harnstoffe oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den eingangs genannten Literaturstellen EP 0 192 304 A 1, DE 23 59 923 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C 2, WO
30 97/12945 und "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden; sowie Netzmittel, wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester,

Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane; genannt. Genaue Angaben, in welchen Mengen diese Additive verwendet werden sollen, fehlen. Es wird lediglich angegeben, daß die Additive in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen zugesetzt werden, welche je nach Additiv bei
5 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Harz und Vernetzungsmitteln liegen. In den Beispielen werden diese Zusatzstoffe indes nicht verwendet.

Aus der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 199 61 926.3
10 sind thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Stoffgemische (Dual-Cure-Stoffgemische) bekannt, die mindestens einen Bestandteil, der zwingend pro Molekül im statistischen Mittel mindestens eine primäre oder sekundäre Carbamatgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung aufweist, enthalten. Die bekannten Dual-Cure-Stoffgemische können
15 außer den üblichen und bekannten Vernetzungsmitteln noch die vorstehend erwähnten Füllstoffe, transparenten Füllstoffe und Thixotropierungsmittel enthalten. Die Dual-Cure-Stoffgemische können als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet werden.

20 Die bisher bekannten, Carbamatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere die Klarlacke, weisen somit eine Reihe von technischen Vorteilen auf, die es bei ihrer Weiterentwicklung zu erhalten gilt. Trotz des erreichten hohen technologische Niveaus lassen die aus den bisher bekannten, Carbamatgruppen
25 enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen in ihrer Steinschlagfestigkeit noch zu wünschen übrig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, Carbamat- und/oder
30 Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische bereitzustellen, die als Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen

verwendbar sind, wobei diese das hohe technologische Niveau des Standes der Technik erreichen, wenn nicht gar übertreffen. Außerdem sollen die neuen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen
5 Beschichtungen liefern, die das hohe technologische Niveau des Standes der Technik erreichen, wenn nicht gar übertreffen, und dabei auch noch eine hohe Steinschlagbeständigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen
10 enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische gefunden, die

(A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen sowie Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren, und

15

(B) mindestens ein Thixotropierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff oder Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat.

20

mit der Maßgabe, daß die Gemische, bezogen auf den Festkörper des Gemischs,

- zusätzlich noch mindestens eine Kieselsäure als Thixotropierungsmittel
(C) und

25

- das Thixotropierungsmittel (B) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%

enthalten, wenn die Oligomeren und Polymeren (A) keine Allophanatgruppen aufweisen.

30

Im folgenden werden die neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische als "erfindungsgemäße Gemische" bezeichnet.

- 5 Weitere erfindungsgemäße Gegenstände, Verfahren und Verwendungen gehen aus der Beschreibung hervor.

Hier und im folgenden werden unter Polymeren Stoffe verstanden, die im statistischen Mittel mindestens 10 Monomereinheiten im Molekül enthalten.

- 10 Unter Oligomeren werden Stoffe verstanden, die im statistischen Mittel 3 bis 15 Monomereinheiten im Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

- 15 Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten in einer ersten erfindungsgemäßen Variante mindestens ein Oligomer und/oder Polymer (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allophanatgruppen oder Allophanatgruppen und Carbamatgruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren.

- 20 Vorzugsweise werden Oligomere und/oder Polymere (A) verwendet, die im statistischen Mittel mindestens eine Allophanatgruppe und bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Allophanatgruppen im Molekül enthalten.

- 25 Ebenso werden Oligomere und/oder Polymere (A) vorzugsweise verwendet, die im statistischen Mittel mindestens eine Allophanatgruppe und mindestens eine Carbamatgruppe sowie bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Allophanatgruppen und mindestens eine Carbamatgruppe, insbesondere mindestens zwei
30 Carbamatgruppen, im Molekül enthalten.

Die erfindungsgemäßen Gemische gemäß der ersten Variante enthalten mindestens ein Thixotropierungsmittel (B), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff und Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser, insbesondere eines Amins, mit mindestens
5 einem Polyisocyanat, von denen die Harnstoffderivate von Vorteil sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Gemische gemäß der ersten Variante mindestens eine, insbesondere eine, Kieselsäure als
10 Thixotropierungsmittel (C) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Gemische gemäß der zweiten erfindungsgemäßen Variante enthalten mindestens ein, insbesondere ein, von Allophanatgruppen freies, Carbamatgruppen enthaltendes Oligomer und/oder Polymer (A),
15 mindestens ein Thixotropierungsmittel (B) und mindestens ein Thixotropierungsmittel (C).

Die Carbamatgruppen enthaltenden Oligomeren und/oder Polymere (A) enthalten im statistischen Mittel vorzugsweise mindestens eine Carbamatgruppe und
20 bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Carbamatgruppen im Molekül.

Die erfindungsgemäßen Gemische der ersten und zweiten erfindungsgemäßen Variante können darüber hinaus noch mindestens ein Netzmittel (D) enthalten.

25

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Gemische an den Oligomeren und Polymeren (A) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Gemische die Oligomeren und Polymeren (A) in einer Menge von, jeweils
30 bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs, 10 bis 98,

bevorzugt 12 bis 95, besonders bevorzugt 14 bis 92, ganz besonders bevorzugt 16 bis 90 und insbesondere 18 bis 88 Gew.-%.

Hier und im folgenden wird unter Festkörper die Summe der Bestandteile des
5 jeweiligen erfindungsgemäßen Gemischs verstanden, die nach der thermischen Härtung die Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen aufbauen.

Desgleichen kann der Gehalt der erfindungsgemäßen Gemische an den Thixotropierungsmitteln (B) sehr breit variieren. Auch er richtet sich nach den
10 Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Gemische, die Oligomere und Polymere (A), die Allophanatgruppen enthalten, die Thixotropierungsmittel (B) in einer Menge von, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs, 0,1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 4,5, besonders bevorzugt 0,3 bis 4, ganz besonders bevorzugt
15 0,4 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Gemische, die Oligomere und Polymere (A), die frei von Allophanatgruppen sind, enthalten, haben obligatorisch diesen Gehalt an Thixotropierungsmitteln (B).

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Gemische an den Thixotropierungsmitteln (C)
20 kann ebenfalls sehr breit variieren. Auch er richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Gemische die Thixotropierungsmittel (C) in einer Menge von, jeweils bezogen auf das erfindungsgemäße Gemisch, 0,1 bis 10, bevorzugt 0,2 bis 9, besonders bevorzugt 0,3 bis 8, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 7 und
25 insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%.

Sofern verwendet, sind die Netzmittel (D) in den erfindungsgemäßen Gemischen vorzugsweise in einer Menge von, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs, 0,01 bis 5, bevorzugt 0,02 bis 4, besonders
30 bevorzugt 0,03 bis 3, ganz besonders bevorzugt 0,04 bis 2 insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten.

Geeignete Oligomere und Polymere (A) entstammen den Polymerklassen der statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen und/oder verzweigten und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylatcopolymerisate und partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

Ganz besonders bevorzugt entstammen die Oligomeren und/oder Polymeren (A) der Polymerklassen der (Meth)acrylatcopolymerisate.

Allophanatgruppen enthaltende Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 2, Zeile 65, bis Seite 6, Zeile 34, und Seite 7, Zeilen 25 bis 53, bekannt.

Carbamatgruppen enthaltenden Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, und Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus den Patentanmeldungen

- EP 0 594 068 A 1, Seite 2, Zeile 45, bis Seite 4, Zeile 27, Seite 5, Zeile 36 bis 57, und Seite 7, Zeilen 1 bis 22,
- EP 0 594 142 A 1, Seite 3, Zeile 1, bis Seite 4, Zeile 37, Seite 5, Zeile 49, bis Seite 6, Zeile 12, und Seite 7, Zeilen 5 bis 26,
- EP 0 675 141 B 1, Seite 2, Zeile 44, bis Seite 5, Zeile 15, Seite 8, Zeile 5, bis Seite 10, Zeile 41, und
- 10 - WO 94/10211, Seite 4, Zeile 18, bis Seite 8, Zeile 8, Seite 12, Zeile 30, bis Seite 14, Zeile 36, Seite 15, Zeile 35, bis Seite 17, Zeile 32, und Seite 18, Zeile 16, bis Seite 19, Zeile 30,

bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung

15

- DE 199 46 048 A 1

beschrieben.

- 20 Bevorzugt werden die Oligomeren und/oder Polymeren (A) hergestellt, indem man ein Monomergemisch, das mindestens eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure, beispielsweise Methacrylsäure enthält, in der Gegenwart eines Glycidylesters der Versatic ®-Säure (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1998 »Versatic ®-Säuren«, Seiten 605 und 606) copolymerisiert, wonach man das resultierende
- 25 hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisat mit mindestens einem Alkylurethan umsetzt.

Vorzugsweise weisen die Oligomeren und Polymeren (A) ein zahlenmittleres

30 Molekulargewicht von 600 bis 20.000, bevorzugt 800 bis 15.000, besonders

bevorzugt 1.000 bis 10.000, ganz besonders bevorzugt 1.200 bis 8.000 und insbesondere 1.200 bis 6.000 Dalton auf.

- Die Oligomeren und Polymeren (A) können durch den Einbau dispergierender
- 5 Gruppen wasserlöslich oder -dispergierbar gemacht werden. Beispiele geeigneter dispergierender Gruppen sind Anionen bildende Gruppen, wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, oder anionische Gruppen, wie Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, Kationen bildende Gruppen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, oder kationische Gruppen,
- 10 beispielsweise Ammoniumgruppen, wie primäre sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen und Phosphoniumgruppen, oder Polyalkylenoxidgruppen, wie Polyethylenoxidgruppen, die seitenständig, endständig und/oder kettenständig in die Oligomeren und Polymeren (A) eingebaut werden können (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg
- 15 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Wasserdispergierbare Bindemittel«, Seite 619, und »Wasserlösliche Bindemittel«, Seite 626 und 625).

- Die Thixotropierungsmittel (B) werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff oder Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines
- 20 Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat, insbesondere in der Gegenwart mindestens eines Oligomeren und/oder Polymeren (A). Vorzugsweise werden die Harnstoffderivate verwendet. Vorzugsweise werden zu deren Herstellung die Amine verwendet.

- 25 Vorzugsweise werden die Amine aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen und cycloaliphatisch-aromatischen primären und sekundären Monoaminen, ausgewählt. Beispiele geeigneter Monoamine sind aus den eingangs genannten Patentanmeldungen und Patenten, insbesondere aus den
- 30 deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 3 bis 10, oder DE 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 35 bis 42, oder der internationalen

Patentanmeldung WO 00/31194, Seite 11, Zeilen 14 bis 29, bekannt. Besonders bevorzugt werden Methoxypropylamin, Benzylamin und/oder n-Hexylamin verwendet.

- 5 Vorzugsweise werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel mindestens 1,8, bevorzugt mindestens 2 und insbesondere 2 Isocyanatgruppen im Molekül aufweisen. Beispiele geeigneter Polyisocyanate und Diisocyanate werden in der internationalen Patentanmeldung WO 00/31194, Seite 11, Zeile 30, bis Seite 12, Zeile 26, oder den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, 10 Seite 3, Zeilen 11 bis 23, DE 199 24 170 A 1, Spalte 3, Zeile 61, bis Spalte 6, Zeile 68, oder DE 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 43, bis Seite 5, Zeile 34, im Detail beschrieben. Besonders bevorzugt werden Hexamethyldiisocyanat und seine Oligomeren, insbesondere Trimeren, verwendet.
- 15 Die Umsetzung der Amine oder von Wasser, insbesondere der Amine, mit den Diisocyanaten erfolgt wie in deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 22 bis 27, und Seite 2, Zeile 66, bis Seite 3, Zeile 2, oder DE 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 25 bis 34, oder der internationalen Patentanmeldung WO 00/31194, Seite 12, Zeile 23, bis Seite 13, Zeile 19, beschrieben. Für die 20 Herstellung der Harnstoffderivate im Tonnenmaßstab ist das aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 03 283 A 1 bekannte Verfahren, bei dem ein In-line-Dissolver als Mischaggregat verwendet wird, von Vorteil.

- Die als Thixotropierungsmittel (C) verwendeten Kieselsäuren werden aus der 25 Gruppe, bestehend aus modifizierten pyrogenen, hydrophilen und hydrophoben, transparenten Kieselsäuren, ausgewählt. Besonders bevorzugt werden hydrophile und hydrophobe pyrogene Siliziumdioxide verwendet, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar 30 sind. Diese werden beispielsweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil ® vertrieben. Besonders bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie

Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel ® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite ® vertrieben werden, verwendet. Weitere Beispiele geeigneter Kieselsäuren sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 28 bis 32, 5 bekannt. Noch ein weiteres Beispiel für geeignete hydrophile, transparente Kieselsäuren ist Aerosil ® 380 mit einer inneren Oberfläche von 380 m²/g (gemessen nach BET gemäß DIN 66131).

Die Netzmittel (D) werden aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, fluorhaltigen 10 Verbindungen, Carbonsäurehalbestern, Phosphorsäureestern, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren sowie Polyurethanen, ausgewählt. Vorzugsweise werden Polyurethane verwendet. Besondere Vorteile weisen die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 2, Zeile 63, bis Seite 3, Zeile 24, beschriebenen Netzmittel (D) auf. Weitere gut geeignete Netzmittel werden unter 15 den Handelbezeichnungen Disperbyk® 361 von der Firma Byk, Borchigen® von der Firma Bayer AG und Tego Disperse® 710 von der Firma Tego Chemie Services vertrieben.

Die erfindungsgemäßen Gemische können mindestens ein Vernetzungsmittel 20 enthalten, das im statistischen Mittel mindestens zwei zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppen im Molekül aufweist. Die betreffenden erfindungsgemäßen Gemische sind dann fremdvernetzend.

25 Alternativ zu den Vernetzungsmitteln oder zusätzlich zu diesen können Oligomere und Polymere (A) eingesetzt werden, die im statistischen Mittel mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppen im Molekül aufweisen. Die betreffenden erfindungsgemäßen Gemische sind dann partiell oder 30 vollständig selbstvernetzend.

Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind N-Methylolgruppen und N-Methylolethergruppen, vorzugsweise die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl und/oder n-Butylether.

- 5 Darüber hinaus können die Oligomeren und Polymeren (A) weitere reaktive funktionelle Gruppen enthalten, die mit anderen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen als den vorstehend genannten Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind isocyanatreaktive funktionelle Gruppen, wie Thiol-, Hydroxyl- und/oder primäre
10 und/oder sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, oder epoxidreaktive Gruppen wie die Aminogruppen oder Carboxylgruppen. Vorzugsweise werden Hydroxylgruppen verwendet.

- Der Gehalt der Oligomeren und/Polymeren (A) an den weiteren reaktiven
15 funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt ihre Hydroxylzahl bei 20 bis 120, bevorzugt 25 bis 110, besonders bevorzugt 30 bis 100, ganz besonders bevorzugt 35 bis 90 und insbesondere 40 bis 80 mg KOH/g. Die Säurezahl oder Aminzahl betragen vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 95, besonders bevorzugt 15 bis 90, ganz besonders bevorzugt 20 bis 85 und
20 insbesondere 25 bis 80 mg KOH/g.

- Demnach handelt es sich bei den Vernetzungsmitteln um Aminoplastharze, insbesondere Melaminharze. Beispiele geeigneter Aminoplastharze werden in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29,
25 »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP 0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und
30 Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the

Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln können weitere
5 Vernetzungsmittel verwendet werden, insbesondere, wenn die Oligomeren
und/oder Polymeren noch die vorstehend beschriebenen weiteren reaktiven
funktionellen Gruppen enthalten. Beispiele geeigneter weiterer Vernetzungsmittel
sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 170 A 1, Spalte 10, Zeile
51, bis Spalte 12, Zeile 68, DE 199 24 171 A 1, Seite 7, Zeile 38, bis Seite 8, Zeile
10 35, und Seite 8, Zeilen 43 bis 47, oder DE 199 24 172 A 1, Seite 5, Zeile 22, bis
Seite 6, Zeile 50, und Seite 6, Zeilen 58 bis 61, bekannt. Insbesondere werden die
dort beschriebenen blockierten, partiell blockierten und unblockierten
Polyisocyanate eingesetzt. Partiiell blockierte und unblockierte Polyisocyanate
werden vor allem in Zwei- oder Mehrkomponentensystemen eingesetzt.

15

Vorzugsweise sind die Vernetzungsmittel in den erfindungsgemäßen Gemischen
in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße Gemisch, 5 bis 70,
bevorzugt 10 bis 65, besonders bevorzugt 15 bis 60, ganz besonders bevorzugt 20
bis 55 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% enthalten. Hierbei empfiehlt es sich
20 desweiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel und Oligomeren und/oder
Polymeren (A) so zu wählen, daß in den erfindungsgemäßen Gemischen das
Verhältnis von reaktiven funktionellen Gruppen im Vernetzungsmittel und
komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in den Oligomeren und/oder
Polymeren (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders
25 bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt. Darüber
hinaus ist es von Vorteil, wenn das zusätzliche Vernetzungsmittel in geringeren
Mengen als das Vernetzungsmittel angewandt wird. Vorzugsweise liegt das
Mengenverhältnis von Vernetzungsmittel zu zusätzlichem Vernetzungsmittel bei
10 : 1, bevorzugt 8 : 1, besonders bevorzugt 6 : 1, ganz besonders bevorzugt 5 : 1
30 und insbesondere 4 : 1.

Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Gemische noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten.

Im Falle von pigmentierten erfindungsgemäßen Gemischen enthalten diese
5 Pigmente und Füllstoffe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus üblichen und bekannten organischen und anorganischen farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten und üblichen und bekannten organischen und anorganischen Füllstoffen, die von den Thixotropierungsmitteln (C) verschieden sind.

10

Diese Pigmente und Füllstoffe werden verwendet, wenn die erfindungsgemäßen Gemische als pigmentierte Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Beschichtungsmittel, wie Füller, Basislacke oder Unidecklacke, verwendet werden.

15

Zusatzstoffe, die sowohl in den pigmentierten als auch in den nicht pigmentierten erfindungsgemäßen Gemischen verwendet werden können, sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 170 A 1, Spalte 13, Seite 6, bis Spalte 14, Zeile 2, oder DE 198 39 453 A 1, Seite 6, Zeile 68, bis Seite 7, Seite 6,
20 bekannt, wobei die Netzmittel und die transparenten Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid hier ausgenommen sind.

Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Oligomere und/oder Polymere, die frei von Carbamat- und/oder Allophanatgruppen sind, den vorstehend
25 beschriebenen Polymerklassen, insbesondere der Klasse der (Meth)Acrylatcopolymerisate, entstammen und die vorstehend beschriebenen zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, enthalten. Geeignete Oligomere oder Polymere werden in den vorstehend genannten, die Oligomeren und Polymeren (A) betreffenden Patentanmeldungen
30 oder in der deutschen Patentanmeldung DE 139 08 018 A 1, Seite 9, Zeile 31, bis Seite 11, Zeile 37, im Detail beschrieben. Besonders vorteilhaft sind die

(Meth)Acrylatcopolymerisate, die Alkyl(meth)acrylate, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2- und 3-Propyl(meth)acrylat und 3- und 4-n-Butyl(meth)acrylat, einpolymerisiert enthalten

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) oder (A), (B) und (C) sowie gegebenenfalls der vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und/oder Zusatzstoffe. Dabei können Mischaggregate, wie Rührkessel, Dissolver, In-line-
10 Dissolver Rührwerksmühlen, statische Mischer, Zahnkranz-Dispergatoren oder Extruder, verwendet werden.

- Die erfindungsgemäßen Gemische können je nach Verwendungszweck in organischen Lösemitteln gelöst und/oder dispergiert (non-aqueous dispersions,
15 NAD) oder als im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Gemische vorliegen. Die im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Gemische können in flüssiger Formen (100%-System) oder Pulverform vorliegen. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Gemische in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegen. Nicht zuletzt können die pulverförmigen erfindungsgemäßen Gemische in der Form
20 sogenannter Pulverslurries in Wasser dispergiert vorliegen. Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Gemische in organischen Lösemitteln gelöst und/oder dispergiert vor.

- Die erfindungsgemäßen Gemische eignen sich hervorragend als Dual-Cure-
25 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden oder fluoreszierenden Beschichtungen, wie Füllerlackierungen, Basislackierungen oder
30 Unidecklackierungen, oder von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen geeignet. Die erfindungsgemäßen Klebstoffe sind hervorragend für die

Herstellung von Klebschichten, und die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen sind hervorragend für die Herstellung von Dichtungen geeignet.

Ganz besondere Vorteile resultieren bei der Verwendung der erfindungsgemäßen
5 Gemische als Klarlacke für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Klarlacke zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach dem naß-in-naß Verfahren verwendet, bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf die Oberfläche eines Substrats appliziert wird, wonach man
10 die resultierende Basislacksschicht, ohne sie auszuhärten, trocknet und mit einer Klarlacksschicht überschichtet. Anschließend werden die beiden Schichten gemeinsam gehärtet.

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe,
15 Klebstoffe und Dichtungsmassen keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation,
20 elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air- Heißspritzen.

Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die Anwendung von Hitze bei der Härtung der hierauf befindlichen Schichten nicht geschädigt
25 wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

30 Demnach sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen nicht nur für Anwendungen auf den Gebieten der

Kraftfahrzeugserienlackierung und Kraftfahrzeugreparaturalackierungen hervorragend geeignet, sondern kommen auch für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Bauwerken im Innen- und Außenbereich und von Türen, Fenstern und Möbeln, für die industrielle Lackierung, inklusive Coil
5 Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie für die Lackierung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung, das Verkleben oder das Abdichten praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder
10 industriellen Gebrauch wie Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen, oder elektrotechnische Bauteile, wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet
15 werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie
20 mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und
25 bekannten thermischen Methoden, wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden
30 Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Licht-, Chemikalien-,

Wasser-, Schwitzwasser- und Witterungsbeständigkeit auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Außerdem sind hart, flexibel und kratzfest. Sie weisen eine hervorragende Zwischenschichthaftung zwischen Basislackierung und Klarlackierung und eine gute bis sehr gute Haftung zu
5 üblichen und bekannten Autoreparaturlackierungen auf.

Die erfindungsgemäßen Klebschichten verbinden die unterschiedlichsten Substrate auf Dauer haftfest miteinander und haben eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder
10 Temperaturenschwankungen.

Desgleichen dichten die erfindungsgemäßen Dichtungen die Substrate auf Dauer ab, wobei sie eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen sogar i. V. m. der Einwirkung
15 aggressiver Chemikalien aufweisen.

Vor allem aber weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen eine hohe Steinschlagbeständigkeit auf, weswegen sie mit besonderem Vorteil auf dem Gebiet der Kraftfahrzeuglackierungen verwendet werden können.
20

Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Klebschicht verklebt und/oder mit
25 mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

30 Beispiele

Herstellbeispiel 1**Die Herstellung eines Carbamatgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats (A)**

5

In einem Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, einer Ölheizung, zwei Tropftrichtern, einem Stickstoffeinleitungsrohr, einem Thermometer und einem Rückflußkühler, wurden 326,1 Gewichtsteile Methylcarbammat, 489,8 Gewichtsteile Xylol und 482,6 Gewichtsteile Cardura ® E 10 (Glycidylester der Versatic ®-Säure der Firma Shell) vorgelegt und unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden eine Monomermischung aus 434,6 Gewichtsteilen Hydroxymethylmethacrylat, 119 Gewichtsteilen Styrol und 163,6 Gewichtsteilen Methacrylsäure innerhalb von drei Stunden und eine Initiatorlösung aus 72 Gewichtsteilen Vazo ® 67 (2,2'-Azobis[2-methylbutanonitril] der Firma Du Pont) und 181,9 Gewichtsteile Xylol während drei Stunden gleichmäßig zur Vorlage hinzudosiert. Mit den beiden Zuläufen wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung der Zuläufe wurde die Reaktionsmischung während 30 Minuten auf 115 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Initiatorlösung aus 12,1 Gewichtsteilen 2,2'-Azobis[2-methylbutanonitril] und 36,9 Gewichtsteile Xylol während einer Stunde zur Reaktionsmischung dosiert, wonach man die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei 115 °C hielt. Nach Zugabe von 2,8 Gewichtsteilen Fascat ® 4100 (Monobutylzinnoxid der Firma Atochem) in 31,3 Gewichtsteilen Cyclohexan wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 140 °C erwärmt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Hydroxylzahl bei 77 mg KOH/g Festkörper lag. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C gekühlt und mit 25 Gewichtsteilen Methylisobutylketon und 125 Gewichtsteilen Xylol verdünnt. Unumgesetztes Methylcarbammat und das Cyclohexan wurden unter Vakuum bei 130 °C abdestilliert, bis der Methylcarbammatgehalt < 2 Gew.-% betrug. Nach dem Abkühlen auf 80 °C wurde die Reaktionsmischung mit 125 Gewichtsteilen Methoxypropanol verdünnt. Die resultierende Lösung des Carbamatgruppen

30

enthaltenden Methacrylatcopolymerisats (A) wies einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-% (60 Minuten Umluftofen/130 °C), eine Säurezahl von 1 bis 4 mg KOH/g Festkörper und einer Farbzahl von 4 bis 5 (Gardner) auf.

5 Herstellbeispiel 2

Die Herstellung der Lösung eines Thixotropierungsmittels (B)

In einem Reaktor wurden 814 Gewichtsteile der Methacrylatcopolymerisatlösung
10 (A) des Herstellbeispiels 1 mit 96 Gewichtsteilen Solventnaphtha ® und 19,6
Gewichtsteilen Benzylamin vermischt. Unter starkem Rühren wurde eine
Mischung aus 15,4 Gewichtsteile Hexamethylen-diisocyanat und 35
Gewichtsteilen Solventnaphtha ® hinzugefügt. Die resultierende
Reaktionsmischung wurde noch weitere 15 Minuten gerührt. Die Lösung des
15 Thixotropierungsmittel (B) wies einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% auf (60
Minuten Umluftofen/130 °C).

Herstellbeispiel 3

20 Die Herstellung einer Thixotropierpaste (C)

In einer Laborrührwerksmühle der Firma Vollrath wurden 800 g Mahlgut,
bestehend aus 592 Gewichtsteilen der Methacrylatcopolymerisatlösung (A) des
Herstellbeispiels 1, 80 Gewichtsteile Butylacetat, 64 Gewichtsteile Xylol und 64
25 Gewichtsteile Aerosil® 972 (mittlere Primärteilchengrößen: 16 nm; in der
Oberfläche nach BET gemäß DIN 66131: $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$; Degussa AG, Hanau),
zusammen mit 1100 Gewichtsteilen Quarzsand (Korngröße 0.7 - 1 mm)
eingewogen und unter Wasserkühlung während 30 Minuten angerieben.
Anschließend wurde von dem Quarzsand abgetrennt.

30

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung eines blockierten Polyisocyanats (zusätzliches Vernetzungsmittel)

- 5 In einem geeigneten Edelstahlreaktor wurden 40 Gewichtsteile Basonat ® HI 190 B/S (Isocyanurat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat der Firma BASF-Aktiengesellschaft) und 16,4 Gewichtsteile Solventnaphtha ® eingewogen und auf 50 °C erhitzt. Während vier Stunden wurden 26,27 Gewichtsteile Diethylmalonat, 6,5 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,3 Gewichtsteile
- 10 Katalysatorlösung (Natriummethylhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanatäquivalentgewichts von 5.900 bis 6.800 wurden 1,03 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexandimethanol während 30 Minuten bei 70 °C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanatäquivalentgewichts von ≥ 13.000 wurden 5
- 15 Gewichtsteile n-Butanol hinzugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde dabei auf 50 °C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanat wurde mit n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalts von 68 Gew.-% angelöst.

20 Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks

- Der erfindungsgemäße Klarlack wurde durch Vermischen und Homogenisieren
- 25 der folgenden Bestandteile hergestellt:

- 206 Gewichtsteile der Methacrylatcopolymerisatlösung (A) des Herstellbeispiels 1,
- 30 - 207 Gewichtsteile der Lösung des Thixotropierungsmittel (B) des Herstellbeispiels 2,

- 41 Gewichtsteile der Thixotropierpaste (C) des Herstellbeispiels 3
- 55 Gewichtsteile des blockierten Polyisocyanats des Herstellbeispiels 4,
5
- 5 Gewichtsteile Disperbyk ® 161 (30prozentige Lösung eines handelsüblichen Netzmittels der Firma Byk Chemie),
- 128 Gewichtsteile Resimene ® BM-9539 (handelsübliches methyl- und
10 butylverethertes Melaminharz der Firma Monsanto),
- 10 Gewichtsteile Tinuvin ® 384 (handelsüblicher UV- Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.),
- 15 - 8 Gewichtsteile Tinuvin ® 123 (handelsüblicher reversibler Radikalfänger, sterisch gehindertes Amin (HALS) der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.),
- 20 Gewichtsteile Nacure ® 5528 (handelsüblicher Katalysator (mit
20 Aminen blockiertes Sulfonsäurederivat) der Firma King),
- 2 Gewichtsteile Silwet ® L-7604 (handelsübliches Additiv der Firma Witco Surfactants),
- 25 - 31 Gewichtsteile Butyldiglykolacetat,
- 37 Gewichtsteile Xylol,
- 47 Gewichtsteile Solvesso ® 200,
- 30 - 153 Gewichtsteile Solventnaphtha ® und

- 31 Gewichtsteile Glykolsäurebutylester.

Der Klarlack wurde mit dem Gemisch der genannten Lösemittel auf eine
5 Viskosität von 25 Sekunden im DIN 4-Auslaufbecher eingestellt. Dieser wies
hiernach einen Festkörper von 48 Gew.-% (eine Stunde Umluftofen/130 °C) auf.

Beispiel 2

10 Die Herstellung einer erfindungsgemäßen farbgebenden Mehrschichtlackierung

Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Prüftafeln aus Stahl, die mit
einer Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm
15 beschichtet waren, mit einem Wasserfüller beschichtet. Die resultierende
Wasserfüllerschicht wurde während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt, so daß
eine Füllerlackierung einer Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Die
Füllerlackierung wurde anschließend mit einem schwarzen Wasserbasislack der
Firma BASF Coatings AG in einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm beschichtet.
20 Die resultierenden Wasserbasislacksschichten wurden während 10 Minuten bei
80°C abgelüftet. Hiernach wurde der Klarlack des Beispiels 1 in einer
Schichtdicke von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole
pneumatisch appliziert. Anschließend wurden die Klarlacksschichten während 10
Minuten bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet und gemeinsam
25 mit den Wasserbasislacksschichten bei 140 °C während 20 Minuten in einem
Umluftofen eingebrannt.

Für die Prüfung des Verlaufs wurde der Klarlack elektrostatisch vertikal und
horizontal auf die Prüftafeln appliziert. Verwendet wurde eine Eco-Bell-Glocke
30 mit Direktaufladung. Der Verlauf wurde visuell als besonders gut beurteilt. Die
dem Fachmann geläufige Messung der Wave-Scan-Werte untermauert dies:

- Long-Wave/Short-Wave bei 40 μm , horizontale Applikation: 4,7/10,6

- Long-Wave/Short-Wave bei 40 μm , vertikale Applikation: 7/7,9

5

(Meßgerät: Firma Byk/Gardner – Wave scan plus).

Für die Prüfung der Läuferneigung wurden übliche und bekannte Lochbleche anstelle der Prüftafeln verwendet. Basislackierung und Klarlackierung wurden in
10 senkrechter Stellung eingebrannt. Erst bei Schichtdicken der Klarlackierungen > 50 μm gab es erste Anzeichen von Läufern; erst bei 60 μm erreichten die Läufer einer Länge von 1 cm.

Die resultierende Mehrschichtlackierung war sehr brillant und wies einen Glanz
15 (20 °) nach DIN 67530 von 91 auf.

Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 138 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 1 bis 63) beurteilt. Es wurden nach Beschädigung bei Raumtemperatur lediglich ein Glanzverlust von 18
20 Einheiten (20 °) festgestellt, was die hohe Kratzfestigkeit untermauerte.

Die Chemikalienbeständigkeit wurde mit Hilfe des in der Fachwelt bekannten Gradientenofentests nach DaimlerChrysler PBODDC371 bestimmt. Es wurden die Temperaturen registriert, ab denen die applizierten Chemikalien sichtbare
25 Beschädigungen in den Mehrschichtlackierungen hinterließen. Im Falle von Schwefelsäure wurde erst bei 61 °C eine Schädigung registriert, was die Chemikalienbeständigkeit untermauerte.

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische

Patentansprüche

5

1. Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische, die

10

(A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen sowie Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren, und

15

(B) mindestens ein Thixotropierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff oder Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat.

20

mit der Maßgabe, daß die Gemische, bezogen auf den Festkörper des Gemischs,

25

- zusätzlich noch mindestens eine Kieselsäure als Thixotropierungsmittel (C) und

- das Thixotropierungsmittel (B) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%

enthalten, wenn die Oligomeren und Polymeren (A) keine Allophanatgruppen aufweisen.

30

2. Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische, die Allophanatgruppen enthaltende Oligomere und/oder Polymere (A) enthalten mindestens eine Kieselsäure als Thixotropierungsmittel (C) aufweisen.
- 5 3. Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie (D) mindestens ein Netzmittel
10 enthalten.
4. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomeren und Polymeren (A) aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen und
15 verzweigten und kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen, ausgewählt werden.
5. Gemische nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate (A) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylatcopolymerisaten und Polyvinylestern und die Polyadditionsharze und Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus Polyestern, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, — Epoxidharz-Amin-Addukten,
20 Polyharnstoffen, Polyamiden und Polyimiden, ausgewählt werden.
- 25 6. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen und cycloaliphatisch-aromatischen primären und
30 sekundären Monoaminen, ausgewählt werden.

7. Gemische nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoamine aus der Gruppe, bestehend aus Methoxypropylamin, Benzylamin und n-Hexylamin, ausgewählt werden.
- 5
8. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate im statistischen Mittel mindestens 1,8 Isocyanatgruppen pro Molekül enthalten.
- 10 9. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate aus der Gruppe, bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat und seinen Oligomeren, ausgewählt werden.
- 15 10. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäuren aus der Gruppe, bestehend aus modifizierten pyrogenen, hydrophilen und hydrophoben, transparenten Kieselsäuren, ausgewählt werden.
- 20 11. Gemische nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Netzmittel (D) aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, fluorhaltigen Verbindungen, Carbonsäurehalbestern, Phosphorsäureestern, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren sowie Polyurethanen, ausgewählt werden.
- 25 12. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten, das im statistischen Mittel mindestens zwei zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppen im Molekül aufweist.
- 30 13. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomeren und Polymeren (A) im statistischen Mittel mindestens

eine zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppe im Molekül aufweisen.

14. 5 Gemische nach Anspruch 10 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus N-Methylolgruppen und N-Methylolethergruppen, ausgewählt werden.
15. 10 Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere Vernetzungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der blockierten, partiell blockierten und unblockierte Polyisocyanate, enthalten.
16. 15 Verfahren zur Herstellung der Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 durch Vermischen der Bestandteile (A) und (B) oder (A), (B) und (C), dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropierungsmittel (B) durch Umsetzung mindestens eines Amins mit mindestens einem Polyisocyanat in der Gegenwart mindestens eines 20 Oligomeren und/oder Polymeren (A) hergestellt wird.
17. Verwendung der Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.
18. 25 Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe als Klarlacke verwendet werden.
19. 30 Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung,

der Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von Möbeln, Fenstern oder Türen und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating, der Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile und der Beschichtung von
5 weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, verwendet werden.

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische

Zusammenfassung

5

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische, die

10 (A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen sowie Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren, und

15 (B) mindestens ein Thixotropierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff oder Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Polyisocyanat.

mit der Maßgabe, daß die Gemische, bezogen auf den Festkörper des Gemischs,

20 - zusätzlich noch mindestens eine Kieselsäure als Thixotropierungsmittel (C) und

- das Thixotropierungsmittel (B) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%

25 enthalten, wenn die Oligomeren und Polymeren (A) keine Allophanatgruppen aufweisen;

Verfahren zur Herstellung der Gemische und ihre Verwendung als Beschichtungstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

30